

13

51

Int. Cl.:

C 07 c, 43/14

C 23 b, 5/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

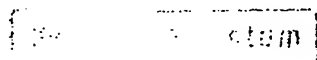


52

Deutsche Kl.:

12 o, 19/03

48 a, 5/08



10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 241 155

Aktenzeichen: P 22 41 155.8

Anmeldetag: 22. August 1972

Offenlegungstag: 7. März 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten α -Acetylenalkoholen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Schneider, Kurt, Dr., 6702 Bad Dürkheim

DT 2241155

2241155

Unser Zeichen: O.Z. 29 350 Ze/L

6700 Ludwigshafen, 21. 8. 1972

Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten α -Acetylenalkoholen

Einfach oxäthylerte α -Acetylenalkohole stellen wichtige Industriechemikalien dar, die durch mannigfache Umsetzungen in wichtige Hilfsmittel übergeführt werden können, die z.B. in der Textil- und Papierindustrie von Interesse sind. Eine besonders wichtige Verwendungsweise dieser Verbindungen liegt in der Galvanotechnik, wo diese Verbindungen als Glanzzusätze, insbesondere bei der Hochglanzvernickelung, Verwendung finden.

Die bisherige Herstellung oxalkylierter Acetylenalkohole spielte sich im alkalischen Medium ab, d.h. die Reaktion war basenkatalysiert. Die US-Patentschriften 3 366 557 und 3 292 191 lehren z.B. die Herstellung von einfach oxäthylerten Butindiolen durch Umsetzen von Butindiolen mit Äthylenoxid und Alkali- oder Erdalkalihydroxiden sowie mit organischen Aminen als Katalysatoren.

Die für die obigen Anwendungsgebiete insbesondere auch in der Galvanotechnik benötigten Verbindungen müssen aber hohe Anforderungen hinsichtlich ihrer Reinheit und chemischen Einheitlichkeit erfüllen, eine Bedingung, der die genannten Herstellungsweisen nur unvollständig gerecht geworden sind. Außerdem neigten die basischen Katalysatoren dazu, eine höhere Oxäthylierungsstufe herbeizuführen und vor allem auch die Rückreaktion zu katalysieren, d.h., es befand sich im Endprodukt häufig unumgesetzter Acetylenalkohol, was unter den Reaktionsbedingungen mitunter zu Explosionen führen konnte.

Auch die Verwendung von Aminen als basische Katalysatoren

219/72

-2-

409810/1195

brachte hier keinen Fortschritt, da diese Verbindungen höhere Temperaturen erforderten, die ihrerseits zu einer Erhöhung der Tendenz zur Bildung von Nebenprodukten und zur erhöhten Bereitschaft der Dreifachbindung zur explosionsartigen Zersetzung führte.

Die letzte Entwicklung lehrt die DOS 2 036 278. Hier werden als basische Agentien basische Ionenaustauscherharze vorgeschlagen, die zwar hinsichtlich der Selektivität der Reaktion einen großen Fortschritt erbracht haben, jedoch die übrigen Nachteile, wie Rückreaktion und Zersetzungsgefahr, noch nicht völlig auszuschließen vermochten.

Ziel der Erfindung ist es, diese Nachteile auszuschalten und, wenn möglich, eine selektive Reaktionsführung zu erreichen.

Ein Ziel bestand insbesondere darin, einen Katalysator zu finden, der in möglichst geringen Mengen eingesetzt eine maximale Ausbeute garantiert, und der vor allem unter den Reaktionsbedingungen nicht die Rückreaktion katalysiert.

Schließlich sollten mit den erhaltenen einfach oxäthylierten Acetylenalkoholen vor allem auch die Einheitlichkeitswünsche in der Galvanoindustrie befriedigt werden.

Die Verwirklichung des Ziels gelang in einem Verfahren zur Herstellung von einfach an den alkoholischen Hydroxylgruppen oxalkylierten α -Acetylenalkoholen durch Umsetzung von 1 Mol Acetylenalkohol mit 1 bis 3 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart von polaren, aprotonischen organischen Lösungsmitteln durchführt.

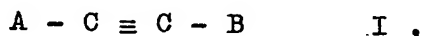
Polare aprotonische organische Lösungsmittel sind solche, die wie die protonischen Lösungsmittel Wasser oder flüssiges Ammoniak ein starkes Dipolmoment aufweisen. Im Sinne der Erfindung kommen dafür Stoffe, wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder n-Methylpyrrolidon, in Betracht.

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Stoffe, wie Hexamethylphosphorsäuretriamid, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid.

Es ist zwar bekannt, z.B. aus der deutschen Patentschrift 1 257 776, daß man acide Wasserstoffatome beispielsweise von Carboxyl- oder Phenol-OH-Gruppen in Gegenwart von aprotonischen Lösungsmitteln oxäthylieren kann, nicht aber die wesentlich mehr inerten alkoholischen Hydroxylgruppen der Acetylenalkohole. Die polaren aprotonischen organischen Lösungsmittel ermöglichen nun überraschenderweise eine gefahrlose selektive einfache Oxalkylierung, ohne daß Rückreaktionen oder sonstige Nebenreaktionen eintreten und ergeben außerdem sehr hellfarbige Produkte großer Reinheit.

Ausgangsprodukte für die erfindungsgemäß herzustellenden Verbindungen sind die α -Acetylenalkohole.

Diese gehorchen der Formel I

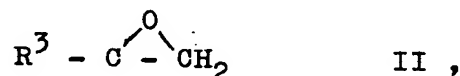


in der A für ein Wasserstoffatom oder den Rest B und B für den Rest $-CH(OH)R^1$ steht, in dem R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine

niedere Alkylgruppe mit meist 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Im Sinne der Erfindung bevorzugte Verbindungen der Formel I sind beispielsweise Butin-2-diol-1,4, Propargylalkohol, Butin-1-ol-3, Hexin-1-ol-3 oder Hexin-3-diol-2,5. Bevorzugt sind Butin-diol-1,4 und Propargylalkohol.

Die als weitere Ausgangsprodukte notwendigen Alkylenoxide haben die allgemeine Formel II



in der R^2 für Wasserstoff oder niederes Alkyl mit im allgemeinen 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl steht. Im Sinne der Erfindung technisch besonders wichtig ist das Äthylenoxid selbst.

Es ist zweckmäßig, die Acetylenalkohole vor der Umsetzung zu reinigen, was beispielsweise durch deren Destillation unter vermindertem Druck leicht erfolgen kann.

Die Umsetzung gestaltet sich einfach und geschieht beispielsweise in der Weise, daß man den α -Acetylenalkohol in einem Druckgefäß beispielsweise einem Autoklaven vorlegt und das aprotische organische Lösungsmittel in einer Menge vorlegt, daß der Acetylenalkohol darin gelöst wird. Zweckmäßigerweise verwendet man 10 bis 100 Teile des polaren Lösungsmittels, bezogen auf 100 Teile Acetylenalkohol. Grundsätzlich genügt es aber auch, den Acetylenalkohol ohne Lösungsmittel vorzulegen und 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf Acetylenalkohol, vorzugsweise 0,5 bis 3 % des aprotischen Lösungsmittels hinzuzufügen, d.h. es genügen katalytische Mengen.

Anschließend preßt man in jedem Fall bezogen auf 1 Äquivalent Hydroxylgruppe 1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 1,1 Mol Alkylenoxid auf und läßt ca. 10 bis 16 Stunden bei 50 bis 150°C reagieren, wobei der Innendruck auf 1 bis 20 atü ansteigen darf.

Die erhaltenen Produkte sind sehr rein und können für alle Zwecke weiterverwendet werden. Wichtig ist in besonderem Maße ihre Bedeutung in der Galvanotechnik, wo sie hauptsächlich als Glanzverstärker in Nickelbädern Verwendung finden.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

860 Teile Butindiol (10 Moläquivalente) und 8,6 Teile Hexamethylphosphorsäuretriamid werden in einen 3-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl gefüllt. Nach Schließen des Autoklaven wird mehrmals mit Stickstoff gespült und bei 55 bis 58°C 902 Teile Äthylenoxid (20,5 Moläquivalente) in etwa 12 Stunden zugefahren, wobei der Innendruck auf 3 bis 4 atü ansteigt. Man läßt so lange nachreagieren, bis der Druck nicht mehr abfällt. Nach dem

Entspannen werden 1744 Teile des Bishydroxyäthyläthers des Butindiols mit der Jodfarbzahl < 10 und dem Brechungsindex n_D^{20} 1.4850 erhalten. Der Gehalt an freiem Butindiol liegt unter 0,1 %.

Beispiel 2

560 Teile Propargylalkohol (10 Moläquivalente) und 5,6 Teile Dimethylsulfoxid werden in einem 2-Liter-Autoklaven aus Edelstahl nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise mit 451 Teilen Äthylenoxid (10,25 Moläquivalente) bei 80 bis 85°C umgesetzt. Man erhält 995 Teile des rohen Äthylenglykolmonopropargyläthers. Durch Destillation lassen sich daraus 932 Teile der reinen Verbindung vom Kp_{14} 78°C und dem Brechungsindex n_D^{20} 1.4502 gewinnen.

Beispiel 3

560 Teile Propargylalkohol (10 Moläquivalente) und 5,6 Teile Dimethylformamid werden bei 95 bis 100°C nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise mit 609 Teilen Propylenoxid (10,5 Moläquivalente) umgesetzt. Man erhält 1150 Teile des rohen Propylenglykolmonopropargyläthers und durch Destillation 1088 Teile des reinen Äthers vom Kp_{15} 74°C und dem Brechungsindex n_D^{20} 1.4449.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von einfach an den alkoholischen Hydroxylgruppen oxalkylierten α -Acetylenalkoholen durch Umsetzung von 1 Mol Acetylenalkohol mit 1 bis 3 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln durchführt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

R